

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242560 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429933**

(22) Data zgłoszenia: **2019.05.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.11.16 BUP 24/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.13 WUP 11/2023**

(51) MKP:

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/676 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PCC MCAA SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Brzeg Dolny, PL
PCC EXOL SPÓŁKA AKCYJNA, Brzeg Dolny, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ALINA JAKÓB, Wrocław, PL
MARTA KAWA, Miękinia, PL
MAGDA BILUT, Dębica, PL
PAULINA SZCZEPANIAK, Brzeg Dolny, PL
MARCIN BARTMAN, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

Rafał Witek, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

**Surfaktant będący kopolimerem kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego
i polioksypropylenodiolu oraz jego zastosowanie**

PL 242560 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe biodegradowalne surfaktanty polimerowe stanowiące kopolimer kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego, oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450). Związki według wynalazku nadają się do stosowania jako plastyfikatory do tworzyw sztucznych, zwłaszcza biodegradowalnych tworzyw sztucznych.

Zgłoszenie WO90/01521 opisuje biodegradowalne tworzywa sztuczne uzyskiwane na bazie polilaktydu (tj. poli(kwas mlekowy), w skrócie PLA) plastyfikowane pozostałościami kwasu mlekowego lub laktydu, a także tworzywa sztuczne uzyskiwane z mieszaniny PLA i polimerów poliolefinowych takich jak PVC, PE, PVA itp.

Aktualnie, dostępne plastyfikatory monomeryczne i polimeryczne, które są stosowane jako dodatki plastyfikujące do tworzyw sztucznych, a w szczególności do PLA i PVC to głównie monomeryczne estry kwasu cytrynowego takie jak: cytrynian tributyłu, acetylocytrynian tributyłu, acetylocytrynian trytyłu, a także triocetan gliceryny, tereftalan dioktylu, adypinian dioktylu czy bursztynian dioktylu, przy czym coraz większe znaczenie odgrywają również plastyfikatory polimeryczne występujące jako poliestry na bazie kwasu adypinowego o masie cząsteczkowej od 800 do 6000 Da oraz poliestry na bazie kwasu sebacynowego (patrz US6235825, JP2002146170, US5726220, WO2008075775). Ze względu na brak szkodliwych właściwości dla organizmu ludzkiego, produkty te nazywane są zielonymi plastyfikatorami. Zastosowanie zielonych plastyfikatorów jest szerokie, ponieważ znajdują one zastosowanie m.in. w produktach takich jak: zabawki, sprzęt i urządzenia medyczne w tym rurki, opakowania na krew, kroplówki, stenty wykonane z PLA, folie i biodegradowalne opakowania, zwłaszcza dedykowane do żywności oraz sztucce, talerze, miski lub kubki. Ponadto plastyfikatory oparte na estrach kwasów cytrynowego, bursztynowego, tereftalowego, sebacynowego czy adypinowego znajdują zastosowanie w produktach, takich jak: kable, dodatki do tapet, membran dachowych, elementy konstrukcyjne w samochodach (wewnętrzne i zewnętrzne), czy uszczelki w chłodziarkach.

Kluczowe parametry charakteryzujące efektywność plastyfikatora w plastyfikacji tworzywa to: wysoka odporność na ekstrakcję rozpuszczalnikową, w tym rozpuszczalniki organiczne i wodę, niska migracja i lotność plastyfikatora z tworzywa oraz w czasie przechowywania wykonanego z niego wyrobu finalnego.

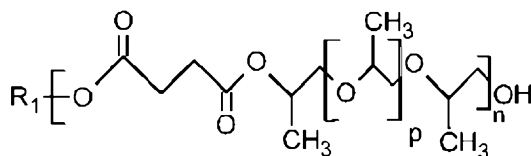
Wadą dostępnych plastyfikatorów monomerycznych jest ich nadmierna migracja z tworzywa, a w szczególności z PLA, postępująca w czasie użytkowania tworzywa oraz w podwyższonych temperaturach. Migracja plastyfikatora jest m.in. konsekwencją jego niskiej masy cząsteczkowej, struktury molekularnej, która przyczynia się do niewystarczającej kompatybilności z tworzywem jak również z pozostałymi składnikami formulacji. Migracja plastyfikatora prowadzi do takich niepożądanych efektów jak dezintegracja struktury finalnego produktu, odbarwienie, utrata właściwości fizycznych np. zwiększona kruchość, brak odporności na rozciąganie.

Celem wynalazku jest dostarczenie nowych związków – surfaktantów polimerowych – nadających się do stosowania jako plastyfikatory, zwłaszcza do biodegradowalnych tworzyw sztucznych takich jak polimery zawierające PLA. Pożądane jest, aby nowe plastyfikatory cechowały się także biodegradowalnością oraz obniżoną migracją z tworzywa. Jednocześnie pożądane jest, aby były to związki powierzchniowo czynne, obniżające napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-powietrze oraz posiadające łatwość tworzenia miceli (niskie stężenie cmc).

Szczególnym celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie możliwości uzyskania kompozycji poli (kwasu mlekowego) o znacznie poprawionym wydłużeniu przy zerwaniu i udarności przy zachowaniu przejrzystości i zapewnieniu dobrych właściwości uwalniania formy po przetworzeniu.

W szczególnej realizacji wynalazku pożądana jest możliwość wykorzystania nowych plastyfikatorów do polimerowych produktów kosmetycznych takich jak lakiery do paznokci.

Przedmiotem wynalazku jest surfaktant polimerowy będący polieteroestrem o masie cząsteczkowej od 1000 do 3000 g/mol, stanowiący kopolimer kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego, oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) i będący związkiem o wzorze:



gdzie:

R₁ oznacza resztę alkoholu monohydroksylowego wybranego spośród alkoholu: 2-etyloheksylowego lub kaprylowego, kaprynowego, laurylowego, mirystylowego, cetylowego lub stearylowego, izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego, linolenowego, rycynolowego, arachydylowego, behenylowego lub erucylowego.

n – jest liczbą naturalną z zakresu 2–4,

p – jest liczbą naturalną z zakresu 5–6.

Korzystnie, surfaktant polimerowy według wynalazku jest związkiem wybranym spośród:

- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu laurylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1836 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu 2-etyloheksylowego lub kaprylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1780 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu kaprynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1808 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu mirystylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1864 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu cetylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1892 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu stearylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1920 g/mol,
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu arachydylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1948 g/mol lub
- kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu behenylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1976 g/mol.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie związku określonego powyżej jako plastyfikatora, zwłaszcza do wytwarzania tworzyw sztucznych lub lakierów. Korzystnie, wytwarzanym lakierem jest lakier do paznokci. Korzystnie, wytwarzanym tworzywem sztucznym jest tworzywo zawierające poli(kwas mlekowy) lub poli(chlorek winylu).

Prezentowane surfaktanty polimerowe o właściwościach plastyfikujących wyróżniają się możliwością zaprojektowania ich struktury poprzez zwiększenie lub zmniejszenie jednostek hydrofiliowych lub hydrofobowych w łańcuchu cząsteczki wyrażone poprzez współczynnik HLB. Projektowanie struktury surfaktantu polimerowego o właściwościach plastyfikujących możliwe jest dzięki zastosowaniu nowatorskiej metody wytwarzania, której efektem jest ścisła kontrola budowy łańcucha i dostosowanie struktury molekularnej plastyfikatora do struktury docelowego tworzywa, a przede wszystkich PLA.

Prezentowane surfaktanty polimerowe o właściwościach plastyfikujących wykazują właściwości powierzchniowo czynne, ponieważ obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-powietrze w zakresie 37–40 mN/m w roztworze 0,1% w temperaturze pomiaru 25°C, a także w tych warunkach posiadają cmc, tj. krytyczne stężenie micelizacji poniżej 1 g/l. Produkty te można scharakteryzować poprzez HLB. Wartość współczynnika HLB związków według wynalazku wynosi od 1,5 do 3,2. Dzięki temu nadają się one do stosowania jako modyfikatory reologii, emulgatory lub jako dodatki plastyfikujące.

W dalszej części opisu omówione zostały szczególne realizacje związków według wynalazku. Ich właściwości fizykochemiczne zostały podsumowane w poniższej tabeli.

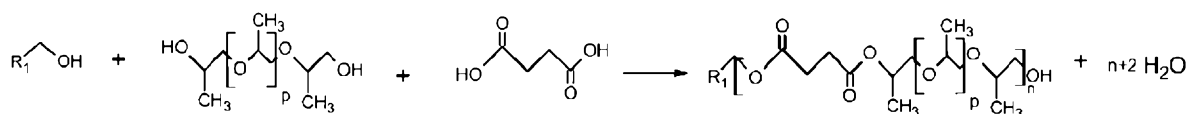
Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne związków według wynalazku

Postać w 25°C	Postać w 40°C	Zawartość wody	HLB (Z NMR)*	Barwa	Zapach	Gęstość w 40°C (g/ml)	Lepkość w 40°C (cP)	Rozpuszczalność w wodzie
Białe ciało stałe	Bezbarwna ciecz	<0,2 %	3,2	< 40,0	bezwonny	0,995 – 1,005	80,0 – 200,0	nierozpuszczalny

*Wielkość HLB wyznaczono eksperymentalnie przy pomocy badań ^1H NMR.

Opis sposobu syntezy

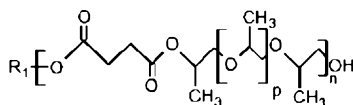
Ogólny schemat syntezy związków według wynalazku został przedstawiony poniżej:



Związki według wynalazku można uzyskać poprzez zastosowanie katalizowanego procesu estryfikacji i/lub transestryfikacji z wykorzystaniem kwasów zstannicznych oraz alkoholi organicznych mono- i polihydroksylowych. Istotą procesu jest zastosowanie dwufunkcyjnego układu katalitycznego złożonego z: katalizatora heterofazowego typu żywicy jonowymiennnej oraz homofazowego w postaci organicznych związków cyny i/lub tytanu. Dzięki zastosowaniu dwufunkcyjnego układu reakcyjnego uzyskuje się wysoki stopień konwersji surowców wynoszący >95%. Otrzymane w taki sposób produkty mają charakter polieteroestrów i charakteryzują się ściśle określoną masą cząsteczkową oraz właściwościami powierzchniowo czynnymi odzwierciedlonymi przez współczynnik HLB. Dodatkowo, zastosowanie mieszaniny adsorbentów w trakcie syntezy pozwala usunąć z mieszaniny reakcyjnej resztki katalizatora oraz uzyskać produkty o niskiej barwie końcowej. Dzięki takiemu procesowi syntezy otrzymane surfaktanty polimerowe nadają się do stosowania jako emulsyfikatory O/W w formulacjach kosmetycznych, solubilizatory oraz dodatki plastyfikujące tworzywa sztuczne.

Dla lepszego wyjaśnienia istoty wynalazku poniżej przedstawiono opisy jego przykładowych realizacji.

Przykład 1. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu laurylowego, Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol)



R_1 – alkohol laurylowy C_{12} , $n = 3$, $p = 6$

Średni ciężar cząsteczkowy [g/mol] = 1836

Opis syntezy

W reaktorze przepływowym umieszcza się 0,3 dm³ złoża katalizatora heterofazowego w postaci silnej kwaśnej żywicy jonowymiennej (Amberlyst A46). Do reaktora mieszalnikowego wprowadza się 86,4 g alkoholu laurylowego wraz z 450,0 g Rokopolu D450, uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora mieszalnikowego. Następnie uruchamia się pompę próżniową, która wytwarza podciśnienie 600 mmHg. Kolejno uruchamia się przepływ wody o temperaturze 25°C przez skraplacz oraz uruchamia się barbotaż roztworu reakcyjnego azotem w ilości 5 Ndm³/h. W momencie osiągnięcia w reaktorze mieszalnikowym temperatury 60°C rozpoczyna się dozowanie 59,0 g kwasu bursztynowego. W trakcie dozowania pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej załącza się grzanie elektryczne kolumny destylacyjnej oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora przepływowego. Po zadozowaniu całości kwasu bursztynowego i jego całkowitego rozpuszczenia się oraz osiągnięciu temperatury 120°C przez roztwór reakcyjny rozpoczyna się proces destylacji pod ciśnieniem 600 mmHg. Opary wody i alkoholu opuszczają reaktor do kolumny destylacyjnej. Pary wody i alkoholu skrapla się

w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodniony alkohol przelewem z rozdzielacza kieruje się do kolumny destylacyjnej a wodę magazynuje się w odpowiednim zbiorniku operacyjnym. Po ustabilizowaniu się procesu destylacji uruchamia się pompę cyrkulacyjną, która zapewnia stały przepływ mieszaniny reakcyjnej przez złożę katalizatora heterofazowego w ilości 2,0 dm³/h i kontynuuje się proces estryfikacji i transestryfikacji usuwając ze strefy reakcji powstającą w syntezie wodę i alkohol. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 120°C, obroty mieszadła w zakresie 17,0 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie 600 mmHg, azot 5 Ndm³/h. Skroploną wodę gromadzi się w odpowiednich zbiornikach. Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody (0,03% m/m) i oznaczeniu liczby kwasowej (41,3 mgKOH/g) rozpoczyna się dozowanie katalizatora homofazowego do układu syntezy, który jest roztworem 1,5% katalizatora tytanowego w alkoholu laurowym. Po zadozowaniu katalizatora homofazowego temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 180°C i obniża się ciśnienie do 350 mmHg. Po ustabilizowaniu się temperatury mieszaniny reakcyjnej do układu reakcyjnego dozuje się 59,0 g kwasu bursztynowego, a następnie po zakończeniu dozowania kwasu dozuje się 50,0 g alkoholu laurylowego i 10 g Rokopolu D450.

Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,1 mgKOH/g i zawartość wody 0,01% m/m. W temperaturze 105°C do reaktora mieszalnikowego dozuje się 30,0 g wody demineralizowanej w celu zakończenia procesu syntezy nisko-, -i/lub średnicząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo czynnych. Kiedy mieszanina poreakcyjna wychłodzi się do temperatury 85°C dozuje się 3,0 g mieszaniny adsorbentów składającej się z 0,5 g węgla aktywnego, 2,0 g ziemi okrzemkowej, 0,5 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH. Proces kontaktowania prowadzi się przez 4 godziny w temperaturze 85°C pod barbotażem azotu w ilości 3 dm³/h, utrzymując równomiernie zawieszoną zawiesinę w przestrzeni roboczej reaktora. Po procesie rafinacji polimerowych związków powierzchniowo czynnych, produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 1 MPa.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne charakteryzujące otrzymany produkt

Średni ciężar cząsteczkowy (M_w), g/mol	Indeks HLB	Barwa w skali Pt-Co, Hazen	Zawartość wody, % w/w	Liczba kwasowa, [mg KOH/g]	Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]	Lepkość [mPas · s]	Gęstość, [g/ml]
1836	3,2	<40	<0,2	<0,2	48-70	80,0-200,0	0,995-1,005

Metody analityczne

1. Pomiar współczynnika HLB

Próbkę polieteroestru w ilości 5–7 mg przeniesiono do próbника NMR i rozpuszczono w 660 µL deuterowanego, odkwaszonego chloroformu (CDCl₃). Wykonano pomiar ¹H NMR w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym na aparacie Spektrometr Bruker Avance III 600 MHz. Następnie na podstawie zebranych widm protonowych wyznaczono współczynniki hydrofilowo-hydrofobowe dla każdego z produktów.

2. Pomiar napięcia powierzchniowego i wyznaczenie cmc (krytycznego stężenia micelizacji)

Do zlewki pojemności 100 ml dodano próbkę polieteroestru w ilości 0,1 g i uzupełniono wodą demineralizowaną do 100 g. Tak przygotowany roztwór termostatowano przez okres 1 godziny w temperaturze 25°C. Do naczynka tensjometru K100C firmy Kruss wprowadzono 50 ml uzyskanego roztworu. Zmierzono napięcie powierzchniowe metodą płytki platynowej w temperaturze 25°C.

W celu wykonania pomiaru cmc, przygotowano kolbę miarową pojemności 200 ml i umieszczono w niej 0,4 g badanej próbki. Do kreski wprowadzono wodę demineralizowaną. Do naczynka pomiarowego tensjometru wprowadzono 50 ml badanego roztworu o stężeniu 2 g/l i rozpoczęto pomiar napięcia powierzchniowego. W kolejnym etapie dozowano wodą demineralizowaną w celu uzyskania zależności napięcia powierzchniowego od stężenia badanego produktu. Wyznaczono cmc jako punkt przecięcia krzywych z uzyskanych zależności.

3. Barwa w skali Pt-Co (w skali Hazena)

10 ml ciekłej próby wlane do szklanej kuwety o średnicy 24 mm. Barwę badano w trzech powtórzeniach, w trybie transmitancji Regular Transmission. Pomiędzy każdym powtórzeniem obracano kuwetę o 45°. Pomiar barwy wykonano na Spektrofotometrze VISTA firmy Hunter Lab, źródło światła LED, długość optyczna 100 mm.

4. Przygotowanie próbki do pomiarów

Próbki polieteroestrów w temperaturze pokojowej mają postać ciała stałego. Przed pomiarem w celu ich stopienia próbki ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 40°C.

5. Pomiar gęstości

3 ml ciekłej próby za pomocą strzykawki dozowano do celi pomiarowej. Gęstość badano przy użyciu gęstościomierza DA 640 firmy EKMA w temperaturze 40°C, w czasie 60 sekund.

6. Pomiar lepkości

Lepkość oznaczono za pomocą reometru RST-CPS typu Cone and Plate, Brookfield Engineering, połączonego z kriostatem PolyScience. Do pomiaru zastosowano wrzeciono typu: RCT-75-1. 2 ml ciekłej próby za pomocą strzykawki zadozowano na dolną płytkę pomiarową. Pomiar lepkości przeprowadzono w czasie 60 sekund dla 60 punktów pomiarowych, w temperaturze 40°C, przy prędkości obrotów wrzeciona od 10 do 15 rpm.

7. Pomiar zawartości wody

Zawartości wody w zakresie od 0,001% do 2% oznaczono metodą Karla Fischera na kulometrze 917 firmy Metrohm za pomocą anolitu A (o składzie: metanol, chloroform, imidazol, dwutlenek siarki). 1 g ciekłej próby za pomocą strzykawki z igłą dozowano przez septę do celi pomiarowej. Pomiar wykonywano w dwóch powtórzeniach.

8. Oznaczanie liczby kwasowej

Oznaczanie liczby kwasowej wykonano za pomocą miareczkowania klasycznego. 1 g ciekłej próby umieszczono w kolbie stożkowej o poj. 100 ml, dodano 25 ml rozpuszczalnika (mieszanina: ksylen/etanol) oraz 3 krople wskaźnika (mieszanina: oranż metylowy i błękit bromotymolowy). Roztwór zmiareczkowano 0,1 M KOH w etanolu do zmiany zabarwienia.

9. Oznaczanie liczby hydroksylowej

Oznaczanie liczby hydroksylowej wykonano za pomocą miareczkowania klasycznego. 1 g ciekłej próby umieszczono w kolbie okrągłodennej z mieszadłem, następnie dodano 5 ml octanu etylu. Zamkniętą kolbkę umieszczono w łaźni wodnej o temp. 50°C i mieszano do całkowitego rozpuszczenia się próby. Następnie do roztworu dodano 5 ml czynnika acetylującego i kontynuowano mieszanie przez 15 minut. Po tym czasie dodano 2 ml wody demineralizowanej (cały czas mieszając), a następnie 10 ml mieszaniny pirydyna/woda (3:1). Roztwór wyjęto z łaźni, mieszano dodatkowo przez 5 minut. Dodatkowo dodano 10 ml mieszaniny ksylen/etanol m/m (1:1) i wskaźnik (mieszanina: oranż metylowy i błękit bromotymolowy) i miareczkowano 0,5 M KOH w etanolu do zmiany zabarwienia.

Przykład 2. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu kaprylowego lub 2-etyloheksanolu, Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 65,0 g 2-etyloheksanolu lub alkoholu kaprylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 39,0 g 2-etyloheksanolu lub alkoholu kaprylowego.

Przykład 3. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu kaprynowego, Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 79,2 g alkoholu kaprynowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 47,5 g alkoholu kaprynowego.

Przykład 4. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu mirystylowego, Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 107,2 g alkoholu mirystylowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 64,3 g alkoholu mirystylowego.

Przykład 5. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu cetylowego lub palmitooleinowego, Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 121,2 g alkoholu cetylowego lub palmitooleinowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 72,7 g alkoholu cetylowego lub palmitooleinowego.

Przykład 6. Polieteroester zbudowany z kwasu bursztynowego, alkoholu stearylowego lub alkohol izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego, linolenowego lub rycynolowego oraz Rokopol D450 (Polioksypropylenodiol).

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 135,2 g alkoholu stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego lub linolenowego, rycynolowego, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 81,2 g alkoholu stearylowego lub izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinolowego, linolenowego, rycynolowego.

Przykład 7.

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 149,2 g alkohol arachidyłowy, a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 89,6 g alkoholu arachidyłowego.

Przykład 8.

Syntezę polieteroestru na bazie kwasu bursztynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 163,3 g alkoholu behenylowego lub erucylowego a w drugim etapie zamiast alkoholu laurylowego stosuje się 98,0 g alkoholu behenylowego lub erucylowego.

Tabela 3. Masy molowe i HLB dla produktów z przykładów 1–8.

Polieteroester	Średni ciężar cząsteczkowy (M_w), g/mol	HLB
Przykład 1*	1836	3,2
Przykład 2	1780	3,1
Przykład 3	1808	3,1
Przykład 4	1864	2,9
Przykład 5	1892	2,9
Przykład 6**	1920	2,8
Przykład 7	1948	2,8
Przykład 8***	1976	2,7

* Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol 2-etyloheksylowy oraz jego izomer

**Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol stearyłowy oraz jego izomery

***Średni ciężar cząsteczkowy dla związku zawierającego alkohol behenylowy oraz jego izomer

Przykład 9. Zastosowanie związków według wynalazku jako plastyfikatorów zawartych w formulacji lakierów do paznokci.

Związek otrzymany w dowolnym przykładzie 1–8 wykorzystano do wytworzenia przykładowej kompozycji lakieru do paznokci.

Składniki:

- nitroceluloza
- octan etylu: rozpuszczalnik
- octan butylu: rozpuszczalnik
- izopropanol: rozpuszczalnik, środek tłumiący (damping agent)
- pigment: Red No. 6 D&C Lake, Liquid

- absorber UV: benzophenone-1
- dowolny związek z przykładu 1–8 – nowy, polimerowy plastyfikator zastępujący powszechnie stosowany np. cytrynian acetyltributyłu (ATBC).

Kompozycję lakieru otrzymywano zgodnie z następującą procedurą:

- Przygotowuje się mieszaninę rozpuszczalników składającą się z octanu etylu, octanu butylu, alkoholu izopropylowego – Mieszanina A.
- W osobnym naczyniu rozpuszcza się związek z przykładu 1 w niewielkiej ilości rozpuszczalników (octan etylu i octan butylu 1:1 wag.), aż do uzyskania homogeniczności – Mieszanina B.

W osobnym naczyniu rozpuszcza się Absorber UV w Mieszaninie A. Całość miesza się przez 30 minut – Mieszanina C.

Wykonanie:

W pierwszym etapie procesu wprowadza się mieszaninę rozcieńczalników (Mieszanina A). Uruchamia się mieszanie (150–200 rpm) i następnie dodaje się nitrocelulozę, która zostaje całkowicie zanurzona w rozpuszczalniku. Dodaje się kolejno Mieszaninę B oraz Mieszaninę C i kontynuuje mieszanie. W końcowym etapie dodaje się pigment.

Mieszanie (warunki: jest kontynuowane przez kilka godzin lub do czasu, aż wszystkie składniki będą kompletnie rozpuszczone. Proces przygotowania nitrocelulozy jest zakończony, kiedy roztwór jest klarowny, tzn. całkowicie przezroczysty. Roztwór nie może być mleczny i wykazywać obecności cząstek nierozpuszczalnych. Czysty lakier jest potem pompowany przez prasę filtrującą lub przepuszczany przez wirówkę, celem usunięcia wszystkich obcych materiałów lub nierozpuszczalne drobiny. Proces ten poprawiają połysk i klarowność roztworu. Przygotowanie lakierów bezbarwnych składa się z etapu rozpuszczania nitrocelulozy, dodatku plastyfikatora, a etap dodawania pigmentu jest pomijany.

Badano właściwości uzyskiwanej powłoki lakieru. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że właściwości powłoki uzyskanej z lakieru zawierającego związek według wynalazku są wyjątkowo korzystne. W szczególności poprawie uległy właściwości aplikacyjne, w tym: twardość powłoki (mierzona na podstawie tłumienia wahadła ustawionego na pomalowanej płytce do badań o dwóch grubościach lakieru, tj. 100 i 200 μm), adhezja lakieru do badanej powierzchni (przez pomiar przyczepności powłoki lakieru) oraz odporność na zarysowania (w wyniku pomiaru przy użyciu sklerometru) w odniesieniu do lakierów przygotowanych na powszechnie stosowanym plastyfikatorze, tj. cytrynian acetyltributyłu (ATBC).

Przykład 10. Zastosowanie związków według wynalazku jako plastyfikatorów do wytwarzania tworzyw sztucznych.

Tworzywo PLA

Składniki:

- PLA – Polilaktyd (poli(kwas mlekowy), (z ang. polylactic acid, polylactide)
- dowolny wiążek z przykładu 1–8 tj. nowy, polimerowy plastyfikator
- skrobia lub TPS (skrobia termoplastyczna przygotowana na przykład ze skrobi natywnej i glicerolu jako plastyfikatora skrobi lub innego plastyfikatora skrobi)

Poniżej przedstawiono możliwość wykonania folii z tworzywa PLA.

Wykonanie:

W pierwszym etapie procesu miesza się PLA (30%–75% (w/w)), plastyfikator (3%–15% (w/w)) oraz skrobię lub skrobię termoplastyczną w wyciśnarce dwuślimakowej o profilach temperatur 100–200°C i wyciśca. Uzyskane cylindryczne profile schładza się w łaźni wodnej w temperaturze 20–25°C i granulują. W drugim etapie otrzymany granulaty ponownie miesza się ze skrobią lub TPS i wyciśca w wyciśnarce dwuślimakowej o profilach temperatur 100–160°C. W kolejnym etapie profile cylindryczne granulują się i wyciśca w wyciśnarce jednoślimakowej w celu wytworzenia folii metodą wyciśniania z rozdmuchem o profilach temperatur: 100–150°C. Otrzymaną folię sprawdza się pod kątem właściwości mechanicznych w tym oznacza się maksymalną siłę rozerwania w dwóch osiach oraz procentowe wydłużenie przy zerwaniu.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że właściwości tworzywa PLA uzyskanego z formułacji zawierającej jako plastyfikator związek według wynalazku są wyjątkowo korzystne. W szczególności znacząco zmniejszyła się temperatura zeszklenia PLA co wpłynęło na poprawę elastyczności tworzywa. Kompatybilność plastyfikatora z polimerem pozwoliła na uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych tworzywa przejawiające się jako zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu, a także zwiększoną siłę rozerwania w dwóch osiach.

Tworzywo PVC

Składniki:

- PVC (czyli poli(chlorek winylu))
- dowolny związek z przykładu 1–8, tj. nowy, polimerowy plastyfikator
- stabilizator: sole metali nieorganicznych lub mydła lub kompleksy metali lub związki cynoorganiczne lub związki epoksydowe lub organiczne fosforany lub inne, np. stabilizator Cd/Ba, stearynian wapnia.

Poniżej przedstawiono wykonanie tworzywa PVC metodą dry-blendu, tj. Wykonanie 1

Wykonanie 1

W pierwszym etapie procesu, w temperaturze 70–80°C do komory miksera Fieldera wprowadza się PVC (60%–70% (w/w)) i ogrzewa przez około 4–8 minut. Następnie temperaturę ustawia się na 120–130°C i dodaje plastyfikator oraz stabilizator ((2–5% (w/w))). Całość miesza się z prędkością 1000–1200 rpm do uzyskania temperatury 120°C przez około 10–15 minut. Po tym czasie mieszaninę rozładowuje się i schładza w komorze chłodzącej. Następnie do komory miksera zaopatrzonego w ostrza typu rolkowego, przymocowanego do reometru Brabendera, wprowadza się mieszaninę dry-blendu w temperaturze 80–100°C. W dalszym etapie zwiększa się temperaturę do 200–220°C i miesza z prędkością 30–50 rpm. Po uzyskaniu żądanej temperatury, mieszaninę rozładowuje się i schładza w temperaturze 20–25°C. Mieszaninę dry-blendu wytłacza się pod ciśnieniem 35–40 MPa w temperaturze 110–200°C przez 5–7 minut za pomocą formy o wymiarach 150 mm x 150 mm x 2,3 mm lub 232 mm x 155 x 2,2 mm, a następnie chłodzi.

Poniżej przedstawiono wykonanie tworzywa PVC przez przygotowanie pasty PVC, tj. Wykonanie 2

Wykonanie 2

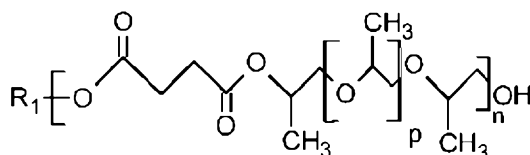
W moździerzu umieszcza się PVC oraz plastyfikator w stosunku masowym (10–12) : (12–15), następnie uciera się do uzyskania homogenicznej masy przez około 8 godzin. W kolejnym etapie całość odpowietrza się w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 6–8 hPa oraz temperaturze 20–30°C przez około 48 godzin.

Badano właściwości uzyskanego tworzywa PVC z dodatkiem plastyfikatora stanowiącego niniejszy wynalazek. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że uzyskane parametry są wyjątkowo korzystne.

W szczególności zmniejszenie migracji globalnej do wodnych płynów modelowych (w tym roztworu kwasu octowego, roztworu alkoholu etylowego) oraz do izooktanu (test substytucyjny) przez całkowite zanurzenie wg norm serii PN-EN 1186) z uwagi na większą molekulę związku według wynalazku w stosunku do powszechnie stosowanych polimerów, np. z grupy ftalanów. Uzyskane tworzywo PVC z dodatkiem plastyfikatora z przykładu 1–8, wykazuje również porównywalne właściwości do obecnie stosowanych plastyfikatorów, tj. np. z grupy ftalanów. Porównywanymi parametrami były: wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, wydłużenie względne przy zerwaniu, wytrzymałość na rozdzielanie, twardość wg Shore'a A lub D, rezystywność, badanie DMA w trybie ścinania, wyznaczenie temperatury zeszklenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Surfaktant polimerowy będący polieteroestrem o masie cząsteczkowej od 1000 do 3000 g/mol, stanowiący kopolimer kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego, oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450) i będący związkiem o wzorze:



gdzie:

R₁ oznacza resztę alkoholu monohydroksylowego wybranego spośród alkoholu: 2-etyloheksylowego lub kaprylowego, kaprynowego, laurylowego, mirystylowego, cetylowego lub stearylowego, izostearylowego lub elaidynowego lub oleinowego lub linolowego lub elaidolinowego, linolenowego, rycynolowego, arachidyłowego, behenylowego lub erucylowego.

n – jest liczbą naturalną z zakresu 2–4,

p – jest liczbą naturalną z zakresu 5–6.

2. Surfaktant polimerowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jest związkiem wybranym spośród:
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu laurylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1836 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu 2-etyloheksylowego lub kaprylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1780 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu kaprynowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1808 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu mirystylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1864 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu cetylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1892 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu stearylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1920 g/mol,
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu arachidyłowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1948 g/mol lub
 - kopolimeru kwasu bursztynowego, alkoholu behenylowego oraz polioksypropylenodiolu (Rokopol D450), przy czym średnia masa cząsteczkowa tego kopolimeru wynosi 1976 g/mol.
3. Zastosowanie surfaktantu polimerowego określonego w zastrz. 1–2 jako plastyfikatora, zwłaszcza do wytwarzania tworzyw sztucznych lub lakierów.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że wytwarzanym lakierem jest lakier do paznokci.
5. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że wytwarzanym tworzywem sztucznym jest tworzywo zawierające poli(kwas mlekowy) lub poli(chlorek winylu).